

L1 ANSWER 1 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1998-372244 [32] WPIDS  
DNN N1998-291889 DNC C1998-113582  
TI Silver halide photosensitive material for photography - comprises emulsion layer(s) containing silver halide particles with specified silver iodide content and dislocations lines near their top and edge and a leuco compound which forms a blue dye by reacting with the oxidised developing agent.  
DC E24 G06 P83  
PA (KONS) KONICA CORP  
CYC 1  
PI JP--10148905 A 19980602 (199832)\* 26p <--  
ADT JP--10148905 A 1996JP-0310622 19961121  
PRAI 1996JP-0310622 19961121  
AN 1998-372244 [32] WPIDS  
AB JP 10148905 A UPAB: 19980812

In a silver halide photosensitive material for photography comprising at least one photosensitive silver halide emulsion layer on one surface of a substrate, 50% or more of the total projected area of silver halide particles constituting the emulsion layer comprise tabular twin silver halide particles having an average AgI content of 2.0 mol% or less. The silver halide particles have dislocation lines near their top and/or edge and the emulsion layer contains a leuco compound forming a blue dye by reacting with the oxidised developing agent.

ADVANTAGE - The development treatment is stable and images having pure black silver tone are obtained after the development.  
Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-148905

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G03C 1/35

G03C 1/35

1/035

1/035

H

G

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全26頁)

(21) 出願番号 特願平8-310622

(22) 出願日 平成8年(1996)11月21日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 當間 恭雄

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 迅速処理に際しても現像処理性が安定で、且つ現像処理後の画像銀の色調が純黒調な画像を得られるハロゲン化銀写真感光材料の提供。

【解決手段】 支持体上の少なくとも一方の側に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層を構成するハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が平均沃化銀含有率2.0モル%以下の平板状双晶ハロゲン化銀粒子で、該ハロゲン化銀粒子の頂点近傍及び／又は稜に転位線が存在し、かつ該乳剤層中には現像主薬の酸化体と反応して青色染料を与えるロイコ化合物が含有されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上の少なくとも一方の側に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層を構成するハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が平均沃化銀含有率2.0モル%以下の平板状双晶ハロゲン化銀粒子で、該ハロゲン化銀粒子の頂点近傍及び／又は稜に転位線が存在し、かつ該乳剤層中には現像主薬の酸化体と反応して青色染料を与えるロイコ化合物が含有されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は現像処理後の銀色調を改良したハロゲン化銀写真感光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 医療用X線感光材料は自動現像機による現像処理が為されているが、近年、感光材料の消費量の増加に伴い、更なる迅速処理化が求められている。

【0003】 しかし従来の感光材料をそのまま超迅速処理した場合には、処理性不足による感度及びコントラストの低下を招き、実用性はない。

【0004】 迅速処理化のためには現像処理液サイドからも迅速処理による高感度化、処理安定性の向上など多くの検討が為されているが十分とはいえない。

【0005】 一方、ハロゲン化銀乳剤サイドからも様々な技術が開示されており、例えば特開平2-110542号では平板状ハロゲン化銀粒子と正常晶のコア／シェル型ハロゲン化銀粒子を用いて処理性の改良を試みているが、超迅速処理性に対しても有効であるとはいえない。

【0006】 なお、超迅速処理において現像性、定着性の劣化を防ぐために塗布銀量を減らしたり、ハロゲン化銀粒子の粒径を小さくし、硬膜度を下げて処理中の膨潤度を上げるなどの方法が知られている。

【0007】 しかしながら、これらの技術では現像処理性が不安定であったり、処理後の銀画像の色調が黄褐色調になるという問題があって特に平板状双晶ハロゲン化銀粒子（以下、単に平板状粒子または粒子ともいう）を用いた場合に著しかった。

【0008】 医療用感光材料では銀画像を直接観察して診断評価することから、誤診を招くことがなく、且つ、画像診断者に不快な印象を与えない色調が要求される。そのため画像銀の色調は純黒調でクリアーな画像を安定して得られることが望まれていた。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は迅速処理に際しても現像処理性が安定で、且つ画像銀の色調が純黒調でクリアーな画像を得られるハロゲン化銀写真感光材料の提供にある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は以下により解決された。即ち、支持体上の少なくとも一方の側に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層を構成するハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が平均沃化銀含有率2.0モル%以下の平板状双晶ハロゲン化銀粒子で、該ハロゲン化銀粒子の頂点近傍及び／又は稜に転位線が存在し、かつ該乳剤層中には現像主薬の酸化体と反応して青色染料を与えるロイコ化合物が含有されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0011】 以下、本発明を詳述する。

【0012】 先ず本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤について説明する。

【0013】 本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は双晶粒子で、かつ転位線を有した粒子から成る。ハロゲン化銀粒子の転位線は例えばJ. F. Hamilton. Phot. Sci. Eng. 11, 57 (1967) や T. Shiozawa. J. Soc. Phot. Sci. Japan. 35, 21 (1972) などに記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。

【0014】 即ち、乳剤から粒子に転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して安全光下で取り出したハロゲン化銀粒子を、電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。

【0015】 この場合、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25μmの厚さの粒子に対し200kV以上）の電子顕微鏡を用いたほうが鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より転位線の位置を求めることができる。例えば平板状双晶粒子のような場合、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置を求めることができる。

【0016】 次に双晶粒子の製法について述べる。

【0017】 ①基盤となる双晶粒子（以下、基盤粒子またはホスト粒子とも言う）の調製  
②基盤となる双晶粒子への多数の微小な塩化銀又は塩臭化銀のエピタキシーの生成

③双晶粒子への多数のエピタキシーの物理熟成及び／又はハロゲンによるコンバージョン

④ハロゲン化銀シェル形成による転位の成長

という四つのプロセスにより調製される。転位線は微小な塩化銀又は塩臭化銀エピタキシーが付着した場所に生成するため転位の存在場所は、微粒子エピタキシーの生成場所を制御することにより決定される。

【0018】 転位線の形成位置としては、ハロゲン化銀粒子の頂点又は稜、さらにそれらの近傍が好ましい。

【0019】 本発明に於ける双晶とは一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶を意味する

が、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文のPhotographische Korrespondenz 99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。

【0020】双晶の二つ以上の双晶面は互いに平行であっても平行でなくてもよい。本発明のハロゲン化銀乳剤は主として2枚以上の平行な双晶面を有することが好ましく、より好ましくは偶数枚、特に好ましくは2枚の双晶面を有するものである。本発明において主として2枚以上の平行な双晶面を有する双晶から成るとは、2枚以上の平行な双晶面を有する双晶粒子数が、大粒径粒子から数えたときに個数にして50%以上、好ましくは70%以上であることをいう。本発明に係る双晶は(111)から成るもの、(100)面から成るもの或いは両者からなるものであることが好ましい。

【0021】本発明において、平板状双晶粒子の粒子径は、ハロゲン化銀粒子の電子顕微鏡写真の観察から粒子の投影面積に等しい面積を有する円の直径として定義される。

【0022】平板状双晶粒子の平均粒径は0.2~3.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは0.3~1.5 $\mu\text{m}$ である。

【0023】本発明において、平板状双晶粒子の厚さは、平板状ハロゲン化銀粒子を構成する二つの平行な面の距離のうち最小のものと定義される。

【0024】平板状双晶粒子の厚さは、ハロゲン化銀粒子の影の付いた電子顕微鏡写真又はハロゲン化銀乳剤を支持体に塗布し乾燥したサンプル断層の電子顕微鏡写真から求めることができる。

【0025】本発明に係る平板状双晶粒子の平均厚さは1.0 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に好ましくは0.5 $\mu\text{m}$

以下であり、更に好ましくは、0.3 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0026】本発明に係る平板状双晶粒子は、粒子直径/厚さ(アスペクト比と呼ぶ)の平均値(平均アスペクト比と呼ぶ)が3以上であることが好ましく、より好ましくは3~20.0で、特に好ましくは3~10.0である。平均アスペクト比を求めるためには、最低100サンプルの測定を行う。本発明のハロゲン化銀乳剤において、平均沃化銀含有率2.0モル%以下の平板状双晶粒子が全ハロゲン化銀粒子に占める割合は50%以上であり、好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上である。

【0027】本発明に係る平板状双晶粒子からなる乳剤は単分散であることが好ましく、ここで単分散であることは、粒径の変動係数(粒径の標準偏差/平均粒径 $\times 100$ )が25%以下であり、好ましくは20%以下、特に好ましくは15%以下であることを言う。

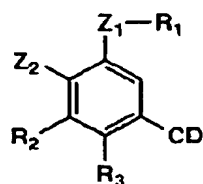
【0028】かかる平板状双晶粒子の利点は、分光増感効率の向上、画像の粒状性及び鮮鋭性の改良などが得られるとして例えば、英国特許2,112,157号、米国特許4,439,520号、同4,433,048号、同4,414,310号、同4,434,226号などに開示されており、乳剤はこれら明細書記載の方法により調製することができる。

【0029】上述した本発明のハロゲン化銀乳剤には現像主薬の酸化体と反応して青色染料を与えることのできるロイコ化合物が含有される。

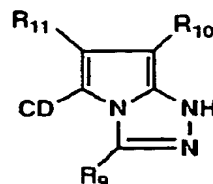
【0030】本発明のロイコ化合物としては、下記一般式(I)~(VII)で表される化合物が好ましく挙げられる。

【0031】

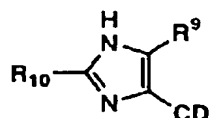
【化1】

5  
一般式(I)

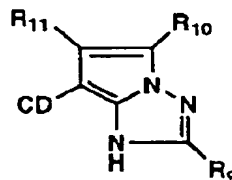
一般式(V)



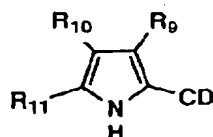
一般式(II)



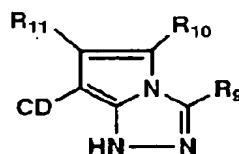
一般式(VI)



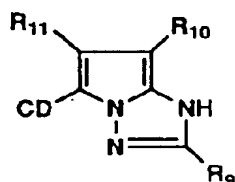
一般式(III)



一般式(VII)



一般式(IV)

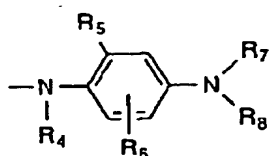


【0032】式中、R<sub>1</sub>はアリール基、複素環基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を表し、R<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基を表し、Z<sub>1</sub>は-NHCO-, -CONH-, -NHCONH-を表し、Z<sub>2</sub>は-OH, -NHSO<sub>2</sub>R<sub>12</sub> (R<sub>12</sub>はアルキル基、アリール基を表す) 表し、CDは下記化2で

表される基を表す。R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>はそれぞれ、水素原子又は非金属の原子団を表し、R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>は互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0033】

【化2】



【0034】式中、 $R_1$ は水素原子、 $-COR_1$ 、 $-SO_2R_1$  ( $R_1$ はアルキル基、アリール基を表す)を表し、 $R_2$ 、 $R_3$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、ハロゲン原子を表し、 $R_7$ 、 $R_8$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基又は、互いに連結し、又は $R_7$ と連結した5又は6員の含窒素複素環を表す。

【0035】本発明で言う現像主薬の酸化体と反応して青色染料を与えることのできるロイコ化合物とは、インドアニリン系ロイコ色素、インダミン系ロイコ色素、トリフェニルメタン系ロイコ色素、トリアリールメタン系ロイコ色素、スチリル系ロイコ色素、N-アシルオキサジン系ロイコ色素、N-アシルチアジン系ロイコ色素、N-アシルジアジン系ロイコ色素、キサンテン系ロイコ色素等を挙げることができる。特に好ましいものは一般式(I)~(VII)で表される化合物である。

【0036】一般式(I)~(VII)において、 $R_1$ で表されるアリール基は炭素数6~10のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)で、置換基(例えば、アルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルホニル基、シアノ基、ニトロ基)を有していても良い。

【0037】 $R_1$ で表される複素環基(例えばピリジル基、キノリル基、フリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基)は、前記のアリール基について列挙された置換基を有していても良い。

【0038】 $R_2$ 又は $R_3$ で表されるアルキル基は、炭素数1~3のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基など)が好ましい。 $R_2$ と $R_3$ により環形成する場合の好ましい例として、 $R_2$ と $R_3$ によりベンゼン環を形成するものが挙げられる。

【0039】 $Z_1$ は $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ を表し、 $Z_2$ は $-OH$ 、 $-NHSO_2R_1$  ( $R_1$ はアルキル基、アリール基を表す)を表す。

【0040】CDは上記化2で表される基を表し、 $R_4$ は水素原子、 $-COR_1$ 、 $-SO_2R_1$  ( $R_1$ はアルキル基、アリール基を表す)を表し、 $R_5$ 、 $R_6$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、ハロゲン原子を表し、 $R_7$ 、 $R_8$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基又は、互いに連結した5又は6員の含窒素複素環を表す。

【0041】 $R_2$ 、 $R_3$ 又は $R_4$ で表されるハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)の中で好ましいものは、Clである。

【0042】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{11}$ 又は $R_{12}$ で表さ

れるアルキル基は、炭素数1~20の直鎖ないし分岐鎖のアルキル基(例えば、メチル、エチル、n-ブチル、t-ブチル、n-オクチル、n-ヘキサデシル等の各基)で、置換基(例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、水酸基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基)を有していても良い。

【0043】 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{11}$ 又は $R_{12}$ で表されるアリール基は炭素数6~10のアリール基で、 $R_{11}$ で定義したアリール基と同義である。

【0044】 $R_5$ 又は $R_6$ で表されるアルコキシ基は、炭素数1~20の置換又は無置換のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、n-ブトキシ、n-ヘキシルオキシ、n-デシルオキシ、イソプロピルオキシ、2-メトキシエトキシ、2-クロロエトキシ等の各基)が好ましい。

【0045】 $R_9$ 、 $R_{10}$ 又は $R_{13}$ で表されるアシルアミノ基は、炭素数2~30のアシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、ミリストイルアミノ、ステアロイルアミノ、ピバロイルアミノ、ベンゾイルアミノ)が好ましく、置換基(例えば、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル置換フェノキシ基)を有していても良い。

【0046】 $R_7$ 又は $R_8$ で表されるアシル基は、炭素数2~20のアシル基(例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンゾイル、ラウロイルイソブチリル)が好ましい。

【0047】 $R_7$ と $R_8$ が連結して形成される5又は6員の含窒素複素環としては、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環等を挙げることができる。また、 $R_7$ と $R_8$ が連結して5又は6員の含窒素複素環を形成しても、 $R_7$ と $R_8$ 及び $R_9$ と $R_{10}$ がそれぞれ窒素原子を共有し、独立に連結して5又は6員の含窒素複素環を形成しても良い。

【0048】一般式(I)において、好ましくは、 $R_1$ がアリール基を表し、 $R_2$ が水素原子を表し、 $R_3$ が、アシルアミノ基を表すものである。

【0049】 $R_9$ 、 $R_{10}$ および $R_{11}$ は、水素原子又は非金属の置換基を表す。更に詳しくは、 $R_9$ 、 $R_{10}$ および $R_{11}$ は、水素原子、アリール基、ヘテロ環基、アルキル基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテリルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテリルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルファモイル基、スルホニ

ル基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、スルフィニル基、ホスホリル基、アゾリル基などを表す。

【0050】 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_{11}$ の好ましい具体例としては、水素原子、アリール基（好ましくは炭素数6～20、例えばフェニル、*m*-アセチルアミノフェニル、*p*-メトキシフェニル）、アルキル基（好ましくは炭素数1～20、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-ドデシル）、シアノ基、アシル基（好ましくは炭素数1～20、例えばアセチル、ピバロイル、ベンゾイル、フロイル、2-ピリジルカルボニル）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、*n*-オクチルカルバモイル）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数1～20、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、例えばフェノキシカルボニル、*p*-メトキシフェノキシカルボニル、*m*-クロロフェノキシカルボニル、*o*-メトキシフェノキシカルボニル）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数1～20のアルキルカルボニルアミノ基（例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、シアノアセチルアミノ）、好ましくは炭素数7～20のアリールカルボニルアミノ基（例えば、ベンゾイルアミノ、*p*-トルイルアミノ、ペンタフルオロベンゾイルアミノ、*m*-メトキシベンゾイルアミノ）、好ましくは炭素数4～20のヘテリルカルボニルアミノ基（例えば、2-ピリジルカルボニルアミノ、3-ピリジルカルボニルアミノ、フロイルアミノ））、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、メトキシエトキシカルボニルアミノ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、例えばフェノキシカルボニルアミノ、*p*-メトキシフェノキシカルボニルアミノ、*p*-メチルフェノキシカルボニルアミノ、*m*-クロロフェノキシカルボニルアミノ、*o*-クロロフェノキシカルボニルアミノ）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ、トルエンスルホニルアミノ）、アミノカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、例えばメチルアミノカルボニルアミノ、エチルアミノカルボニルアミノ、アニリノカルボニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ）、スルファモイルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、例えばメチルアミノスルホニルアミノ、エチルアミノスルホニルアミノ、アニリノスルホニルアミノ）、アミノ基（アニリノ基を含む、好ましくは炭素数0～20、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチ

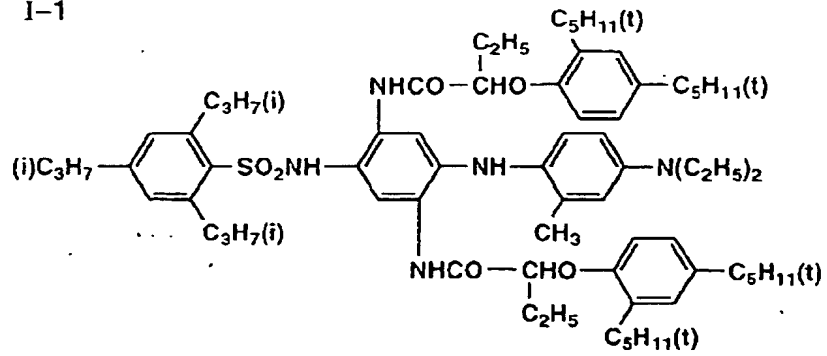
ルアミノ、*n*-ブチルアミノ、アニリノ）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、メトキシ、*n*-ドデシルオキシ）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～20、例えばフェノキシ、*m*-クロロフェノキシ、*p*-メトキシフェノキシ、*o*-メトキシフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数3～20、例えばトリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ、セシルジメチルシリルオキシ、フェニルジメチルシリルオキシ）、ヘテリルオキシ基（好ましくは炭素数3～20、例えばテトラヒドロピラニルオキシ、3-ピリジルオキシ、2-（1，3-ベンゾイミダゾリル）オキシ）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、例えばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ブチルチオ、*t*-ブチルチオ）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、例えばフェニルチオ）、ヘテリルチオ基（好ましくは炭素数3～20、例えば2-ピリジルチオ、2-（1，3-ベンゾオキサゾリル）チオ、1-ヘキサデシル-1，2，3，4-テトラゾリル-5-チオ、1-（3-N-オクタデシルカルバモイル）フェニル-1，2，3，4-テトラゾリル-5-チオ）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数3～20、例えば2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル、2-フラニル、2-ピリジル、3-ピリジル）、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等の各原子）、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、例えばメチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）、アゾ基（好ましくは炭素数3～20、例えば*p*-ニトロフェニルアゾ）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数1～20、例えばホルミルオキシ、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、カルバモイルオキシ基（好ましくは炭素数1～20、例えばメチルカルバモイルオキシ、ジエチルカルバモイルオキシ）、イミド基（好ましくは炭素数4～20、例えば、こはく酸イミド、フタルイミド）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、例えばジエチルアミノスルフィニル）、ホスホリル基（好ましくは炭素数0～20、例えばジアミノホスホリル）、アゾリル基（好ましくは炭素数2～20、例えば3-ピラゾリル）などが挙げられる。

【0051】以下に、本発明の一般式（I）～（VII）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

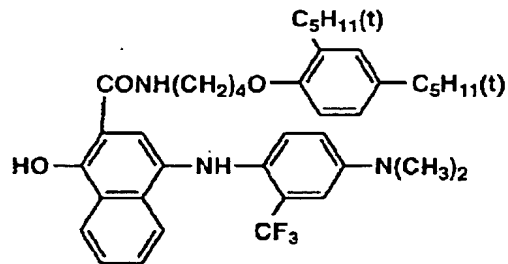
【0052】

【化3】

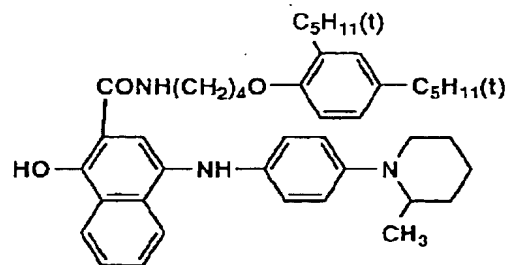
I-1



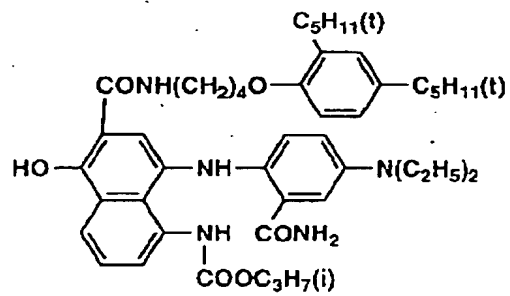
I-2



I-3



I-4



[ 0 0 5 3 ]

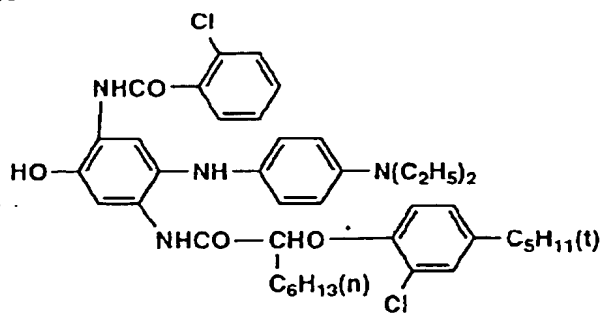
40 [ 化 4 ]



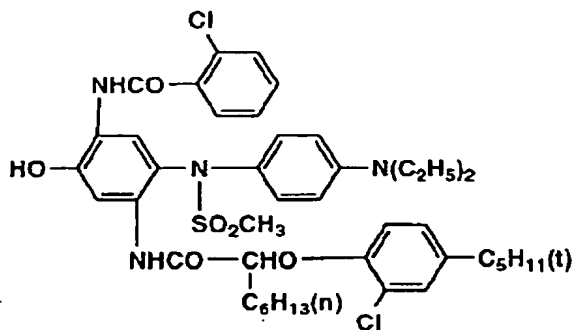
13

14

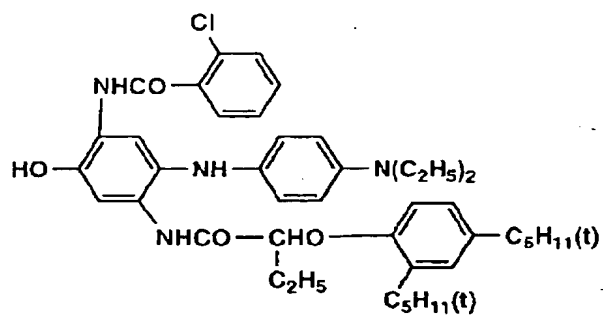
I-5



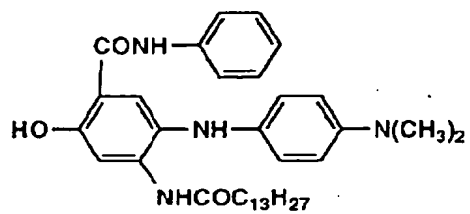
I-6



I-7

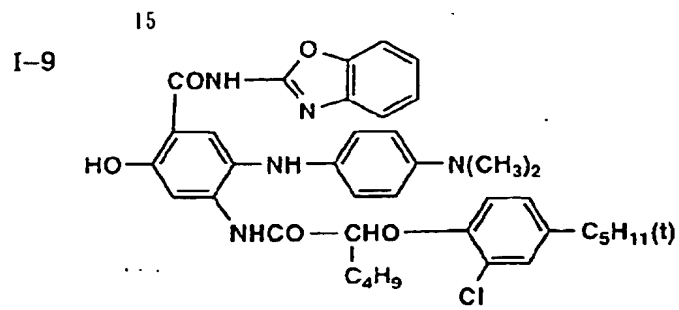


I-8

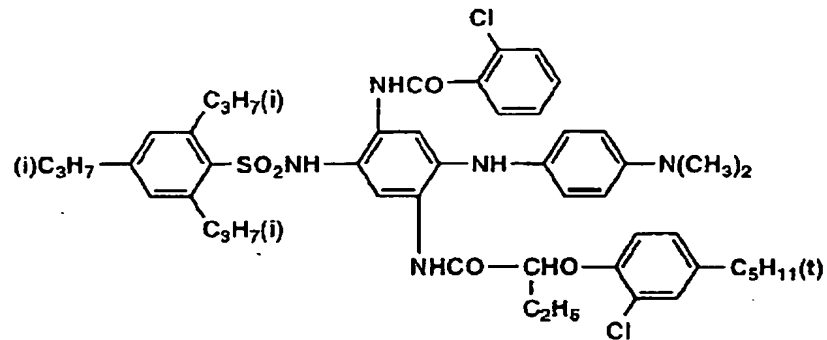


[ 0 0 5 4 ]

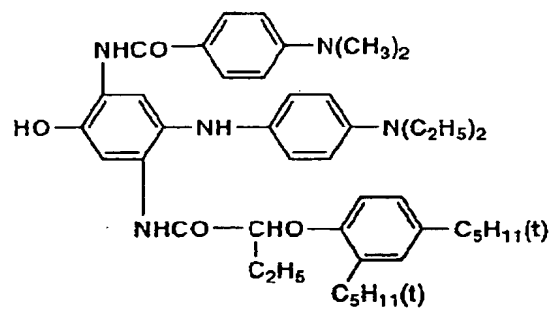
[ 化 5 ]



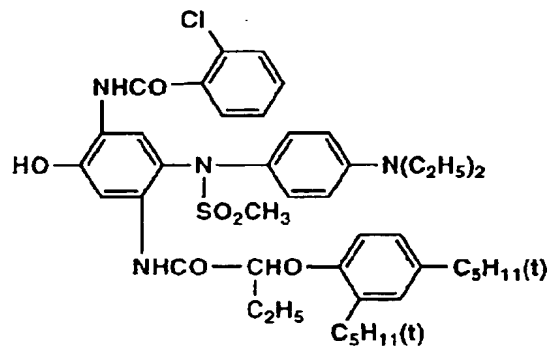
I-10



I-11



I-12

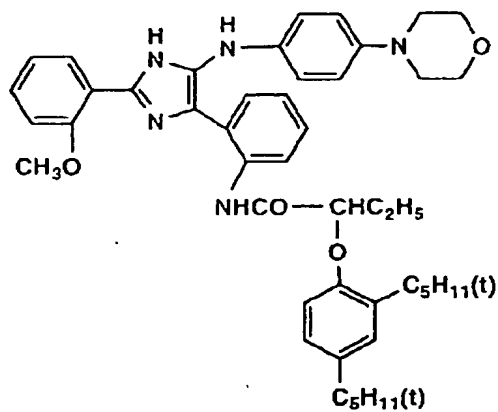


[ 0 0 5 5 ]

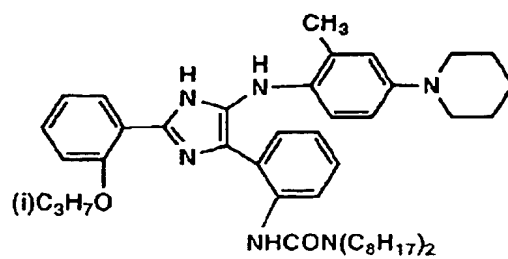
[ 化 6 ]

17

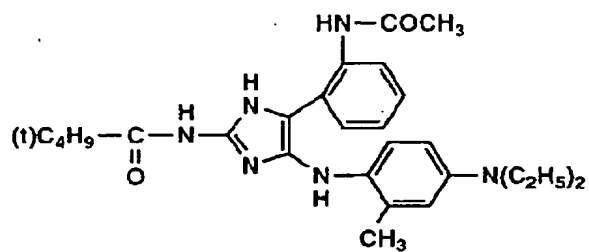
II-1



II-2



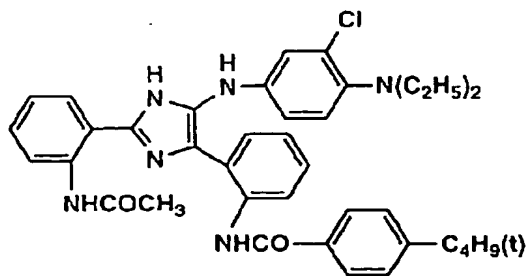
II-3



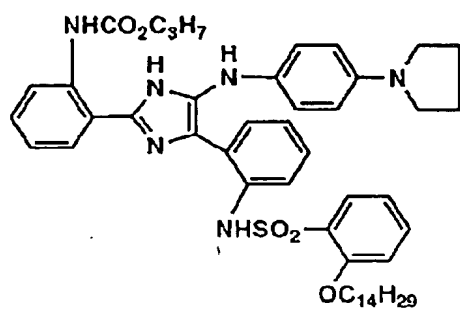
[ 0 0 5 6 ]

[ 化 7 ]

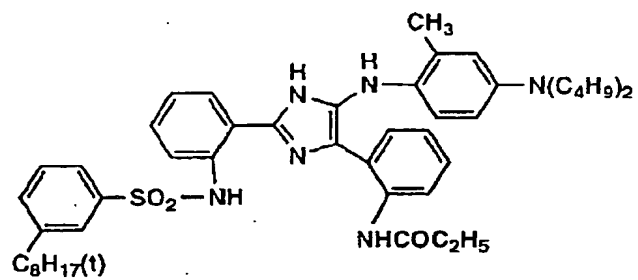
II-4



II-5



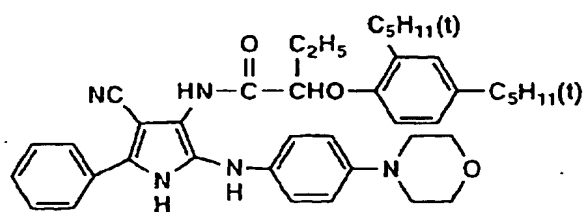
II-6



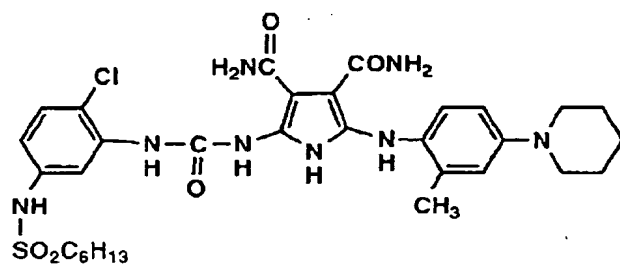
[ 0 0 5 7 ]

[ 化 8 ]

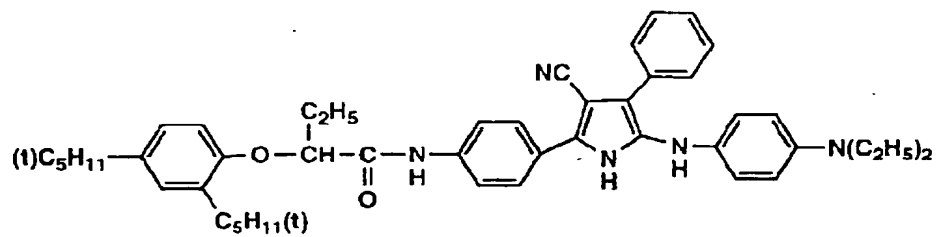
## III-1



## III-2



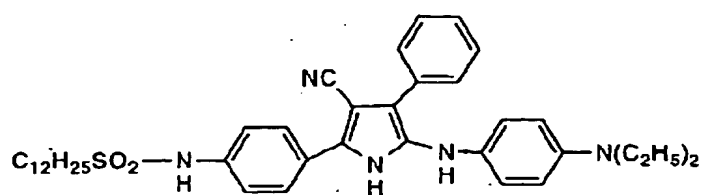
## III-3



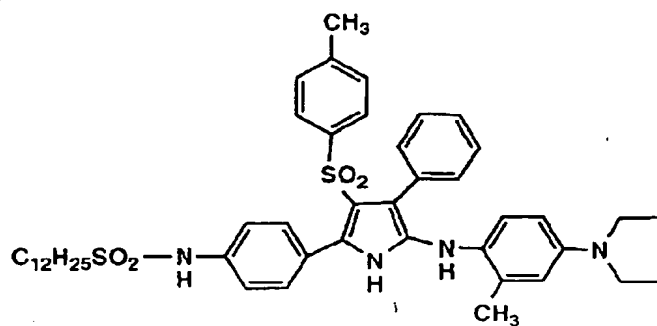
[ 0058 ]

[ 化 9 ]

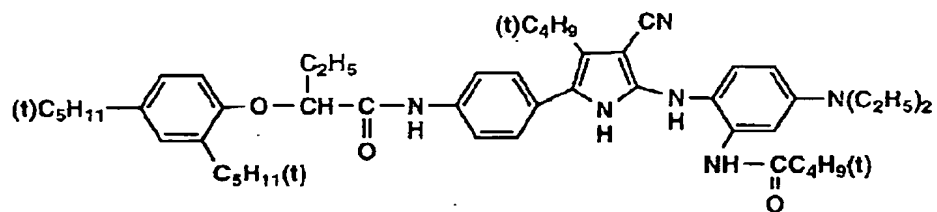
III-4



III-5



III-6

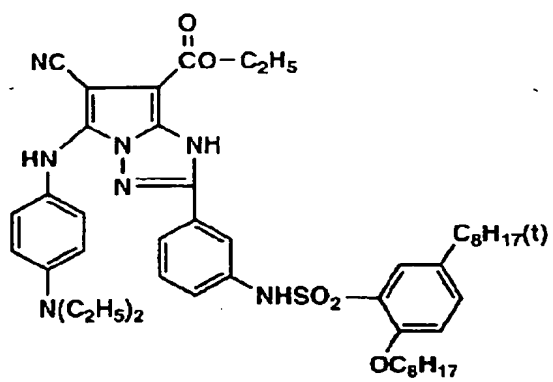


[ 0 0 5 9 ]

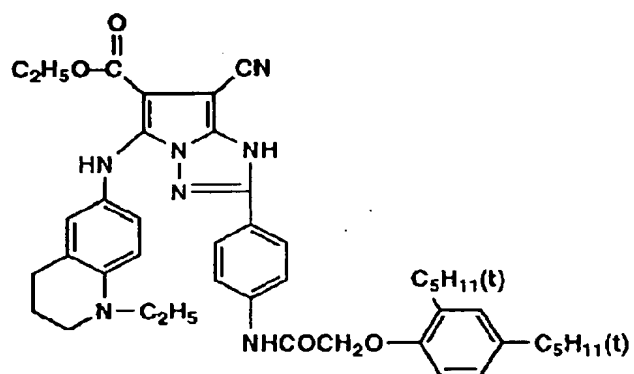
[ 化 1 0 ]

25  
IV-1

26



IV-2



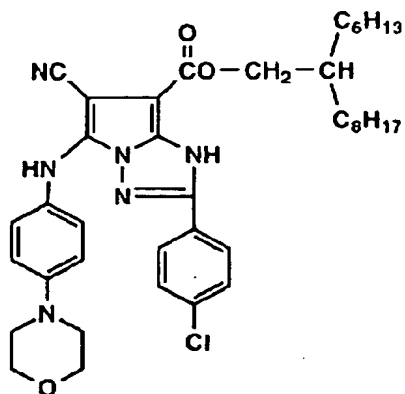
[0060]  
[化11]

IV-3

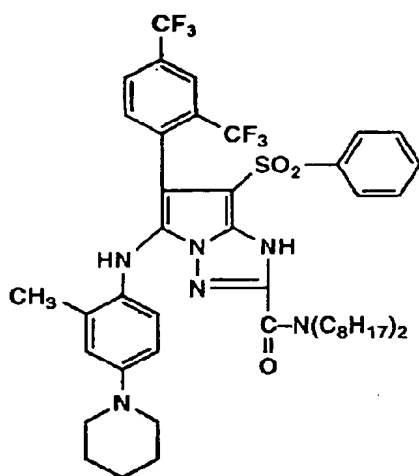
27

{ 0 0 6 1 }

{ 化 1 2 }



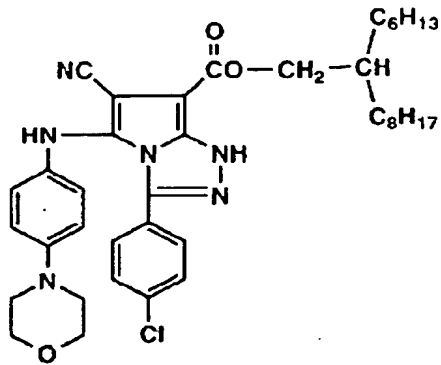
IV-4



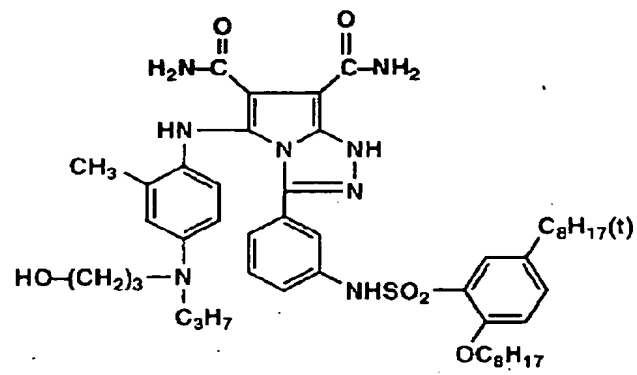


29  
V-1

30



V-2

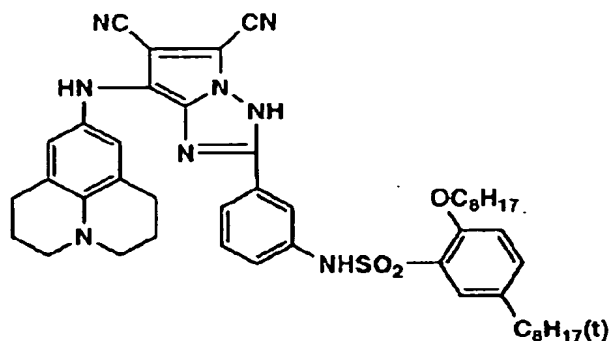


[ 0 0 6 2 ]

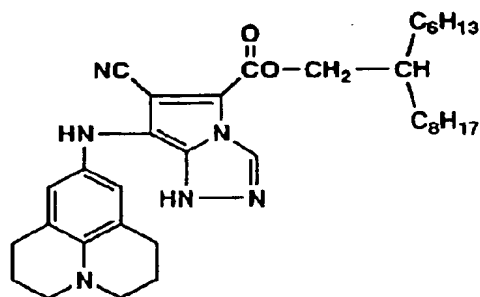
[ 化 1 3 ]

31  
VI-1

32



VII-1



【0063】本発明に於いてロイコ化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル $\sim 5 \times 10^{-1}$ モル含有されるのが好ましく、特に $1 \times 10^{-5}$ モル $\sim 2 \times 10^{-1}$ モルの範囲が好ましい添加量である。

【0064】ロイコ化合物は適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。又、既によく知られている乳化分散法によってジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテート、或いはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散液を作成して用いることができる。或いは固体分散法として知られている方法によって、ロイコ染料の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル或いは超音波によって分散して用いることもできる。

【0065】本発明において青色染料を与えることのできるロイコ化合物は乳剤層及び／又は隣接する親水性コロイド層に添加することができるが、乳剤層がもっとも好ましい。化合物の乳剤への添加時期は特に限定されないが、好ましくは化学熟成終了時から塗布までの任意の工程に添加することである。

【0066】本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等ハロゲン組成は任意であるが、高感度という点から沃臭化銀が好ましく、特に平均沃化銀含有率が2.0モル%以下であって、好ましくは0.5 $\sim$ 2.0モル%の平均沃化銀含有率であるハロゲン化銀粒子が好ましい。なお迅速処理性という点からは、塩沃臭化銀を用いることが好適である。

【0067】塩沃臭化銀を用いた場合、塩化銀は、粒子中いずれの部位に含有されてもよいが、特に最表面か、又はその近傍に塩化銀を偏在させることが好ましい。

【0068】又、本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子を含む乳剤は、ハロゲン組成が粒子内で均一であってもよく、さらに沃化銀が局在したものであってもよいが、中心付近に局在したものが好ましく用いられる。平板状ハロゲン化銀乳剤の製造方法は、特開昭58-113926号、同58-113927号、同58-113934号、同62-1855号、ヨーロッパ特許219,849号、同219,850号等を参考にすることもできる。又、単分散性の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造方法として、特開昭61-6643号を参考にすることもできる。

【0069】高アスペクト比を持つ平板状の沃臭化銀乳剤の製造方法としては、pBrが2以下に保たれたゼラ

30

40

50

チン水溶液に硝酸銀水溶液を添加するか又は硝酸銀水溶液とハロゲン化物水溶液を同時に添加して双晶種粒子を発生させ、次にダブルジェット法により成長させることによって得ることができる。平板状ハロゲン化銀粒子の大きさは、粒子形成時の温度、銀塩及びハロゲン化物水溶液の添加速度等によってコントロールできる。

【0070】本発明に係るハロゲン化銀乳剤の平均沃化銀含有率及び平均塩化銀含有率は、添加するハロゲン化物水溶液の組成すなわち臭化物と沃化物及び塩化物の比を変えることによりコントロールすることができる。

又、本発明のハロゲン化銀乳剤の製造時に必要に応じてアンモニア、チオエーテル、チオ尿素等のハロゲン化銀溶剤を用いることができる。

【0071】乳剤は可溶性塩類を除去する（脱塩処理工程）ためにヌードル水洗法、フロキュレーション沈降法などの水洗方法がなされてよい。好ましい水洗法としては、例えば特公昭35-16086号記載のスルホ基を含む芳香族炭化水素系アルデヒド樹脂を用いる方法、又は特開昭63-158644号記載の凝集高分子剤例示G3、G8などを用いる方法が特に好ましい脱塩法として挙げられる。

【0072】本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学熟成される。化学熟成温度は、任意に決められるが好ましくは20℃～70℃の範囲で、好ましくは30℃～65℃である。

【0073】化学増感法としてはカルコゲン増感法、貴金属増感法などがあるが、硫黄増感法と金増感法の作用が好ましい。

【0074】硫黄増感には増感剤として例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他米国特許1,574,944号、同3,656,955号、ドイツ特許1,422,869号、特公昭56-24937号、特開昭55-45016号などに記載されている硫黄増感剤も用いることができる。

【0075】硫黄増感剤の添加量は乳剤の感度を効果的に増大させるに十分な量でよい。この量はpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなど種々の条件下で広範囲に変化できるが目安としては、本発明に係るハロゲン化銀乳剤の銀1モル当たり $5 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-6}$ モルが好ましい。

【0076】金増感には、金増感剤として例えば塩化金酸塩、金チオ尿素錯体、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアミド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジリトリクロロゴールドなどが挙げられる。これら金増感剤の添加量は種々の条件下で広範囲に変化できるが目安としては、本発明のハロゲン化銀乳剤の銀1モル当

たり $5 \times 10^{-7}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、 $2 \times 10^{-6}$ ～ $4 \times 10^{-4}$ モルが更に好ましい。

【0077】本発明に係るハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀微粒子乳剤を添加することが好ましい。ハロゲン化銀微粒子としては、塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、沃塩化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀などを挙げられるが、なかでも臭化銀、沃化銀が好ましい。これらのハロゲン化銀微粒子の粒径は0.12μm以下が好ましく、0.09μm以下がさらに好ましく、0.06μm以下が特に好ましい。

【0078】本発明に沃化銀微粒子を用いた場合、沃化銀に関しては一般に立方晶系のγ型-AgIと六方晶系のβ型-AgIとが知られているが、いずれの結晶構造であってもよく、又、これらの混合物であってもよい。

【0079】本発明に臭化銀、塩化銀又はこれら岩塩構造を主とする固溶体例えばAgBr<sub>0.1</sub>I<sub>0.9</sub>のような微粒子を用いた場合、これらの微粒子は実質的に双晶面を有しない無双晶、いわゆる正常晶か又は双晶面を一枚有する一重双晶であることが好ましい。

【0080】本発明で用いられるハロゲン化銀微粒子は、単分散性が良好であることが好ましく、ダブルジェット法により温度、pH、pAgを抑制しながら調製することが好ましい。

【0081】ハロゲン化銀微粒子の添加量としては、本発明に係るハロゲン化銀微粒子の平均粒径をd(μm)としたとき、本発明の乳剤1モル当たり1/100dモル以下が好ましく、更には本発明の乳剤1モル当たり1/20000d～1/300dモルの範囲が好ましく、最も好ましくは、本発明の乳剤1モル当たり1/5000d～1/500dモルである。

【0082】ハロゲン化銀微粒子の添加時期は、化学熟成工程から塗布の直前までのいずれかの工程であればよいが、好ましくは化学熟成工程での添加である。ここで言う化学熟成工程とは本発明に係る乳剤の粒子形成後及び脱塩操作が終了した時点から化学増感剤を添加し、その後、化学熟成を停止するための操作を施した時点までの間を指す。なお、化学熟成工程を終了させる方法としては温度を下げる方法、pHを下げる方法、化学熟成停止剤を用いる方法などが知られているが乳剤の安定性等を考慮すると、化学熟成停止剤を用いる方法が好ましい。この化学熟成停止剤としては、ハロゲン化物（例えば臭化カリウム、塩化ナトリウム等）、カブリ防止剤または安定剤として知られている有機化合物（例えば4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等）が知られている。これらは単独もしくは複数の化合物を併用して用いられている。

【0083】ハロゲン化銀微粒子の添加は、時間間隔をとって数回に分けて行ってもよいし、ハロゲン化銀微粒子の添加後に、更に別の化学熟成済み乳剤を加えてもよい。

【0084】ハロゲン化銀微粒子を添加する際の本発明に係る乳剤液の温度は、30～80℃の範囲が好ましく、更には40～65℃の範囲が特に好ましい。

【0085】また、本発明は添加するハロゲン化銀微粒子が添加後、塗布直前までの間に一部もしくは全部が消失する条件で実施されることが好ましく、更に好ましい条件は添加したハロゲン化銀微粒子の20%以上が塗布直前において消失していることである。

【0086】尚、消失量の定量は、ハロゲン化銀微粒子添加後の乳剤または塗布液を適当な条件で遠心分離を行った後、上澄み液の吸収スペクトル測定を行い、既知濃度のハロゲン化銀微粒子の吸収スペクトルと比較することにより行うことができる。

【0087】本発明においては、還元増感及び水素増感法を用いることができる。還元増感剤としては第一錫塩、アミン類、ホルムアミンジスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物、アスコルビン酸及びその誘導体などを用いることができる。

【0088】本発明のハロゲン化銀粒子には、周期律表第VIII族金属を含有させることができる。

【0089】周期表第VIII族金属を粒子中に含有させるには、通常、その金属化合物として粒子形成時に存在させればよく、ラッシュ添加、連続添加又は数回に分割して添加してもよい。

【0090】又、水溶性銀塩及び／又は水溶性ハライド溶液にあらかじめ添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめる方法も好ましい。

【0091】周期表第VIII族金属の化合物とは、鉄、イリジウム、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム、オスmium、ルテニウム、コバルトから誘導される金属化合物を指す。もちろんこれら金属化合物としてだけでなく、その金属イオン及び金属原子として本発明に係るハロゲン化銀粒子に含有されてもよい。

【0092】本発明の写真乳剤、及び非感光性の親水性コロイド層は硬膜剤により溶解時間（メルティング・タイム）が5～150分、好ましくは10～90分、特に好ましくは12～60分になるように硬膜されていることが好ましい。

【0093】溶解時間は、例えば5mm×20mmに切

断した試料を50℃に保持した1.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液に無攪拌状態で浸し、親水性コロイド層が溶出するまでの時間を測定することにより知ることができる。

【0094】所望のメルティング・タイムを得るには、硬膜剤を用いて調整する手段を用いることができる。このためには、従来知られている硬膜剤はいずれも単独又は混合しても用いることができる。

【0095】例えばクロム塩（クロム明ばん、酢酸クロムなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-2-トリアジン、1,3-ビニルスルホン-2-プロパノールなど）、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロール-6-ヒドロキシ-3-トリアジンなど）、ムコハロゲン類（ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など）イソオキサゾール類、ジアルデヒド澱粉、2-クロール-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチン、カルバモイルピリジニウム化合物等を用いることができる。

【0096】また、これらの硬膜剤により、水中での膨潤率が300%以下好ましくは200%以下、特に好ましくは150%以下になるように硬膜されていることが好ましい。

【0097】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる乳剤は、物理熟成又は化学熟成前後の工程で、各種の写真用添加剤を用いることができる。

【0098】このような工程で使用される化合物としては例えば、リサーチ・ディスクロージャー（RD）No. 17643、（RD）No. 18716及び（RD）No. 308119（1989年12月）に記載されている各種の化合物を用いることができる。これら3つの（RD）に記載されている化合物の種類と記載箇所を次表に掲載した。

【0099】

【表1】

添 加 剤	R D - 17643		R D - 18716		R D - 308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648	右上	996	III
増感色素	23	IV	648~649		996~8	IV A
減感色素	23	IV			998	IV B
染料	25~26	VIII	649~650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648	右上		
カブリ抑制剤・安定剤	24	IV	649	右上	1006~7	VI
増硬剤	24	V			998	V
白膜防止剤	26	X	651	左	1004~5	X
界面活性剤	26~7	XI	650	右	1005~6	XI
帯電防止剤	27	XII	650	右	1005~7	XIII
可塑剤	27	XII	650	右	1006	XII
スベリ剤	27	XII				
マッティング剤	28	XVI	650	右	1008~9	XVI
バインダー	26	XXII			1003~4	IX
支持体	28	XVII			1009	XVII

【0100】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる支持体としては、上記のRDに記載されているものが挙げられ、適当な支持体としてはポリエチレンテレフタレートなどで、支持体表面は塗布層の接着性をよくするために下引き層を設けたりコロナ放電や紫外線照射などが施されてもよい。

【0101】本発明の感光材料の写真処理は例えば、前記のRD-17643のXX~XXI、29~30頁或は同308119のXX~XXI、1011~1012頁に記載されているような、処理液による処理がなされてよい。

【0102】白黒写真処理での現像剤としては、ジヒドロキシベンゼン類(例えばハイドロキノン)、3-ピラゾリドン類(例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン)、アミノフェノール類(例えばN-メチル-P-アミノフェノール)などを単独もしくは組合せて用いることができる。なお、現像液には公知の例えば保恒剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、カブリ防止剤、硬膜剤、現像促進剤、界面活性剤、消泡剤、色調剤、硬水軟化剤、溶解助剤、粘性付与剤などを必要に応じて用いてもよい。

【0103】定着液にはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩などの定着剤が用いられ、さらに硬膜剤として水溶性のアルミニウム塩例えば硫酸アルミニウム或はカリ明ばんなどを含んでいてもよい。その他保恒剤、pH調整剤、硬水軟化剤などを含有していてもよい。

【0104】本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法は自動現像機で処理され、現像から乾燥までの工程を90秒以内で完了させることが好ましい。即

ち、感光材料の先端が現像液に浸漬され始める時点から、処理工程を経て同先端が乾燥ゾーンを出てくるまでの時間(いわゆるDry to Dryの時間)が90秒以内であることで、より好ましくは60秒以内である。

【0105】定着温度及び時間は約20℃~50℃で6秒~20秒が好ましく、30℃~40℃で6秒~15秒がより好ましい。現像時間は5秒~45秒で好ましくは8秒~30秒である。現像温度は25℃~50℃が好ましく、30℃~40℃がより好ましい。乾燥時間は通常35~100℃、好ましくは40~80℃の熱風を吹き付けたり、遠赤外線による加熱手段が設けられた乾燥ゾーンが自動現像機に設置されていてもよい。

【0106】自動現像機には現像、定着、水洗の各工程の間に、感光材料に水又は定着能を持たない酸性溶液のリンス液を付与する機構を備えた自動現像機(特開平3-264953号)を用いてもよい。さらに現像液や定着液を調液できる装置を内蔵していてもよい。

【0107】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。但し当然のことではあるが本発明は以下述べる実施例により限定されるものではない。

【0108】実施例1

以下に示す溶液を用い、沃臭化銀から成る種乳剤を調製した。

【0109】

(A<sub>1</sub>)

過酸化水素処理したオseinゼラチン	40 g
臭化カリウム	75.1 g
水を加えて	4000 ml

(B<sub>1</sub>)

硝酸銀	600 g
水を加えて	803 ml

(C<sub>1</sub>)

過酸化水素処理したオseinゼラチン	16.1 g
臭化カリウム	393.7 g

39

沃化カリウム

水を加えて

[D<sub>1</sub>]

アンモニア水 (28%)

特開昭 62-160128号に開示されている装置を用い、混合用攪拌ペラの下部への供給ノズルが、溶液B<sub>1</sub>用、溶液C<sub>1</sub>用、各々6本となる様に設置した。

【0110】温度40℃、回転数430rpmで高速攪拌された溶液A<sub>1</sub>に、溶液B<sub>1</sub>と溶液C<sub>1</sub>とをコントロールド・ダブルジェット法にて流速62.8ml/minで添加した。なお、添加開始後4分46秒から徐々に流速を上げ、最終の流速は105ml/minとなる様に行った。総添加時間は10分45秒であった。臭化カリウム溶液(3.5N)で、添加中のpBrを1.5に保持した。

【0111】添加終了後、10分間で混合液の温度を20℃に直線的に下げ、攪拌回転数を460rpmにして、溶液D<sub>1</sub>を20秒間で添加して、5分間のオストワルド熟成を行った。熟成時の臭素イオン濃度は0.025mol/l、アンモニア濃度は0.63mol/l、pHは11.7であった。

【0112】その後、直ちにpHが6.0になるまで酢酸を加えて中和して熟成を止め、過剰な塩類を除去するため、デモールN(花王アトラス社製)水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて脱塩水洗を行い種乳剤を得た。種乳剤を電子顕微鏡により観察したところ、平均粒径0.30μm、粒径の変動係数21%の球型粒子であることが分かった。

【0113】(成長乳剤の調製)得られた種乳剤を成長乳剤のハロゲン化銀1mol当たり0.027mol相当採り、消泡剤としてポリプロピレンオキシサイド(PO)とポリエチレンオキシサイド(EO)との共重合体(EO/PO=0.33、分子量=1400)を含有する62℃のゼラチン水溶液に溶解分散させた。引き続いて3.5Nの硝酸銀水溶液と臭化カリウム96.5mol%、沃化カリウム3.5mol%の3.4Nのハライド水溶液をコントロールド・ダブルジェット法により添加終了時の添加速度が添加開始時の2.3倍となるように97分間かけて添加した。尚、温度62℃、pH=5.8、pAg=9.0に終始保持した。更に種乳剤と同様な方法で脱塩処理した。得られた乳剤は平均粒径1.24μm、平均の厚さ0.46μm、平均アスペクト比3.2のハロゲン化銀双晶粒子を含む乳剤であった。この乳剤をEM-1とした。

【0114】乳剤EM-1で使用した3.4Nのハライド水溶液の代わりに臭化カリウム98.5mol%、沃化カリウム1.5mol%の3.4Nのハライド溶液を添加した以外はEM-1と全く同様の方法で乳剤EM-2を調製した。得られた乳剤は平均粒径1.23μm、平均の厚さ0.47μm、平均アスペクト比3.2のハロゲ

40

35.1g

803ml

235ml

ン化銀双晶乳剤であった。

【0115】(沃化銀微粒子の調製)0.008モルの沃化カリウムを含む5.2重量%のゼラチン溶液5000ml、1.06モルの硝酸銀と沃化カリウムを含む水溶液をそれぞれ1500mlを一定流量で35分かけて添加した。この間、温度は40℃に保持した。得られた沃化銀微粒子の平均粒径は0.043μmでβ-AgIとγ-AgIであった。

【0116】(転位線の形成)乳剤EM-1の脱塩処理前に温度を45℃にし、EM-1の銀量に対して1.3mol%相当量の沃化カリウム水溶液(0.04mol/l)を12分かけて添加した。(工程a)更に0.4規定の硝酸銀水溶液260mlと0.94規定の塩化ナトリウム水溶液260mlを7分間で添加した。(工程b)更に温度70℃に昇温し、上記した沃化銀微粒子を0.007mol(銀換算)添加し、10分間攪拌した。(工程c)次いで乳剤EM-1と同様な方法で脱塩処理した。この乳剤をEM-3とした。

【0117】乳剤EM-2の脱塩処理前に温度を45℃にし、EM-3と全く同様な方法で転位線を形成したハロゲン化銀粒子を含む乳剤EM-4を調製した。

【0118】さらに転位線形成工程の工程bを行わずにEM-5とEM-6を調製した。乳剤EM-1から調製した乳剤をEM-5、乳剤EM-2から調製した乳剤をEM-6とした。

【0119】転位線形成工程の工程a及びbを行わずにEM-7とEM-8を調製した。乳剤EM-1から調製した乳剤をEM-7、乳剤EM-2から調製した乳剤をEM-8とした。

【0120】得られたこれらの乳剤のハロゲン化銀粒子について透過型電子顕微鏡を用いて転位線の観察を行った。加速電圧は200kV、温度-120℃で観察した。転位線の形成有無、及び位置は表2に示す。

【0121】(感光材料の調製)

(分光増感色素の固体微粒子分散物の調製)下記分光増感色素(SD-1)と(SD-2)を100:1の比率で予め27℃に調温した水に加え、高速攪拌機(ディソルバー)で3500rpmにて30~120分間に亘って攪拌することによって、分光増感色素の固体微粒子分散物を得た。このときSD-1の濃度が2%になるよう調整した。

【0122】SD-1:アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニン・ヒドロキシド

SD-2:アンヒドロ-5,5'-ジ(ブトキシカルボニル)-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ(4-スル

ホブチル) ベンゾイミダゾロカルボシアニン・ナトリウム塩

(セレン増感) 上記乳剤 E-3~E-8 に、以下の方法で分光増感及び化学増感を施し、化学増感乳剤 A-3~A-8 を得た。

【0123】乳剤を 60℃ に加温した後、増感色素 (SD-1) が銀 1 モル当たり 460mg になるように上記固体微粒子分散物を加えた後、チオシアン酸アンモニウム塩を銀 1 モル当たり  $7.0 \times 10^{-4}$  モル加え、塩化金酸カリウムとチオ硫酸ナトリウム及びトリフェニルホス・10 フィンセレナイドを銀 1 モル当たり  $3.0 \times 10^{-6}$  モ

ル、添加して最適に化学熟成を行い、上記沃化銀微粒子乳剤を  $3 \times 10^{-3}$  モル/Ag 1 モル添加した後、安定剤 (ST-1)  $3 \times 10^{-1}$  モルで安定化した。

【0124】ST-1: 4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン

得られた乳剤を用いて感光材料を作成した。即ち、下引き済みのフィルム支持体の両面に、下記組成の横断光遮光層、乳剤層塗布液及び保護層塗布液を順次所定の塗布量 (感光材料 1m<sup>2</sup> 当たりの付量で示す) になるよう同時重層塗布し、乾燥した。

【0125】

#### 第 1 層 (横断光遮光層)

固体微粒子分散体染料 (AH)	180mg
ゼラチン	0.2g
界面活性剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)	5mg
界面活性剤 (SU-2)	5mg
硬膜剤 (H-1)	5mg
コロイダルシリカ (平均粒径 0.014μm)	10mg

#### 第 2 層 (乳剤層)

上記で得た各々の乳剤に下記の各種添加剤を加えた。 20

【0126】

化合物 (A)	0.5mg
化合物 (B)	5mg
t-ブチル-カテコール	130mg
ポリビニルピロリドン (分子量 10000)	35mg
スチレン-無水マレイン酸共重合体	80mg
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	80mg
トリメチロールプロパン	350mg
ジエチレングリコール	50mg
ニトロフェニル・トリフェニルホスホニウムクロリド	20mg
レゾルシン-4-スルホン酸アンモニウム	500mg
化合物 (C)	5mg
化合物 (D)	0.5mg
$C_6H_5OCH_2CH(OH)CH_2N(CH_2COOH)$	350mg
安定剤 (ST-2)	5mg
安定剤 (ST-3)	5mg
ロイコ化合物	表 2 に記載
コロイダルシリカ	0.5g
ラテックス (LX-5)	0.2g
デキストリン (平均分子量 1000)	0.2g
ゼラチン	1.0g

#### 第 3 層 (保護層)

ゼラチン	0.8g
マツト剤 (面積平均粒径 7.0μm の PMMA)	50mg
硬膜剤 (ホルムアルデヒド)	20mg
硬膜剤 (H-1)	10mg
硬膜剤 (ビス (ビニルスルホニルメチル) エーテル)	36mg
ラテックス (LX-5)	0.2g
ポリアクリルアミド (平均分子量 10000)	0.1g
ポリアクリル酸ナトリウム	30mg
化合物 (S1)	20mg

43

44

界面活性剤 (SU-2)

12 mg

界面活性剤 (SU-3)

2 mg

界面活性剤 (SU-4)

7 mg

化合物 (E)

15 mg

 $C_{11}H_{23}CONH(CH_2CH_2O)_5H$ 

50 mg

界面活性剤 (SU-4)

5 mg

 $C_8F_{17}O(CH_2CH_2O)_{11}H$ 

3 mg

 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_{11}H$ 

2 mg

界面活性剤 (SU-5)

1 mg

H-1 : 2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム

化合物 (B) : 2, 6-ビス (ヒドロキシアミノ) -4-ジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン

化合物 (C) : 2-メルカプトベンゾイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム

ST-2 : 1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾール・ナトリウム塩

ST-3 : 1-(3-カルボキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

SU-3 : p-ニルフェノールのエチレンオキシド 12 モル付加物

SU-4 : スルホ琥珀酸 i-ペンチル・デシル・ナトリウム塩

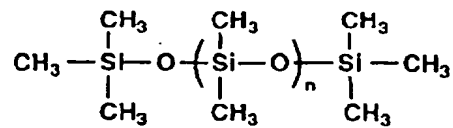
SU-5 :  $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_3)_2SO_3Na$ 

【0127】

20 【化14】

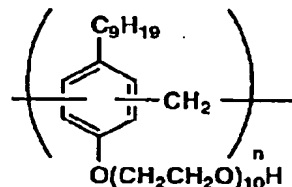


CCOCCN(C)Cc1cc(C=C2C(=O)N(N2C(=O)C#N)c3ccc(cc3)C(=O)O)cc1
$$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_9\text{H}_{19})_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}-\text{SO}_3\text{Na}$$
Cc1c([n+]2c([n-]3ccccc3)nc(cc12)c4ccccc4)c5ccccc5C1=CC=C2C(=C1)N(CS2)C3=CC=CC=C3.[S-](=O)(=O)C
$$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{COOC}_9\text{H}_{19}\text{(i)}}{\text{CH}}\text{---})_{30}\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{COO---}\text{Cyclohexyl}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---})_{60}\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{COOCH---}\text{OCH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---})_{10}$$



n ≒ 1000

E



(n=2~5の混合物)

【0129】尚、各素材の付量は片面分であり、塗布銀量は片面分として1.7 g/m<sup>2</sup>になるように調整した。

【0130】各試料について、センシトメトリ（感度、カブリ及びγ）と銀色調について以下の方法で評価した。

【0131】＜センシトメトリ＞試料をX線写真用蛍光増感紙XG-Sで挟み、ペネトロメータB型を介してX線照射後、SRX-701自動現像機を用いDF-71-30処理液にて全処理時間が30秒と45秒について検討した。なお上記は何れもコニカ（株）製のものを使用した。

【0132】感度は試料No. 7が45秒処理で最低濃度+1.0の濃度を得るのに必要なX線露光量の逆数を100とした相対値で示した。また表中のγ（ガンマ）は特性曲線において最低濃度+0.25から最低濃度+2.0を結ぶ直線部の傾きをガンマとして表した。

【0133】＜銀色調の評価＞試料フィルムを胸部ファ

ントームを用いて蛍光増感紙SRO-250（コニカ（株）製）を用い、管電圧90 kVpで実写した。撮影後、前記センシトメトリ評価と同様の方法で30秒現像処理した。

【0134】得られた実写試料を、シャーカステン上で観察し、透過光による現像銀の色調を下記の評価基準で評価した。

【0135】評価基準

- 1：黄色を帯びた黒色
- 2：やや黄色を帯びた黒色
- 3：赤みを帯びた黒色
- 4：やや赤みを帯びた黒色
- 5：純黒色

1は実用に耐えず、評価5が最高であり、実用的には4以上である。

【0136】以上の評価結果をまとめて表2に示した。

【0137】

【表2】

試料 No.	乳剤	沃化銀 含有量 (%)	転位線	ロイコ 化合物	写真性能						銀色調	備考
					45秒処理			30秒処理				
					カブリ	感度	γ	カブリ	感度	γ		
1	A-3	3.5	頂点近傍、横	なし	0.07	105	2.6	0.07	96	1.9	2	比較
2	A-3	3.5	↓	I-8(20mg/m <sup>2</sup> )	0.07	105	2.6	0.07	97	1.9	3	比較
3	A-4	1.5	↓	なし	0.06	103	2.7	0.06	102	2.6	3	比較
4	A-4	1.5	↓	I-8(20mg/m <sup>2</sup> )	0.06	103	2.7	0.06	103	2.7	5	本発明
5	A-4	1.5	↓	I-9(15mg/m <sup>2</sup> )	0.06	103	2.7	0.06	102	2.7	5	本発明
6	A-5	3.5	頂点近傍	I-9(15mg/m <sup>2</sup> )	0.07	101	2.5	0.07	93	2.0	4	比較
7	A-6	1.5	↓	I-8(20mg/m <sup>2</sup> )	0.06	100	2.6	0.06	100	2.6	5	本発明
8	A-6	1.5	↓	I-9(15mg/m <sup>2</sup> )	0.06	100	2.6	0.06	99	2.6	4	本発明
9	A-7	3.5	なし	なし	0.07	100	2.5	0.07	88	1.8	1	比較
10	A-7	3.5	↓	I-8(20mg/m <sup>2</sup> )	0.07	100	2.5	0.11	90	1.8	2	比較
11	A-8	1.5	↓	なし	0.06	96	2.6	0.06	94	2.3	2	比較
12	A-8	1.5	↓	I-8(20mg/m <sup>2</sup> )	0.06	96	2.6	0.11	95	2.3	3	比較

【0138】表から明らかなように、本発明の試料は比較試料に較べて処理性が安定しており、迅速処理しても安定したガンマと感度を有していた。さらに銀色調性は本発明の試料が赤みがなく、純黒色調で優れていた。

【0139】

【発明の効果】実施例で分かるように本発明によれば迅速現像で安定な写真性能を示し、かつ画像銀の色調が純黒色調であるハロゲン化銀写真感光材料を提供できた。